

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-234018

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

C08L 29/04
C08F 16/06

(21)Application number : 2000-042593

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.2000

(72)Inventor : TANIMOTO SEIJI
INOMATA NAOKIYO
FUJIWARA NAOKI
HIKASA SHINTARO

(54) DISPERSANT FOR EMULSION POLYMERIZATION AND AQUEOUS EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dispersant which is used for emulsion polymerizations and has excellent emulsion polymerization stability for vinylic compounds, and to provide an aqueous emulsion which has excellent water resistance and excellent shelf stability.

SOLUTION: This dispersant for emulsion polymerization, comprising a vinyl alcohol-based polymer which comprises a-olefin units in an amount X of 1 to 20 mol.% and 1,2-glycol bonds in an amount of (1.7-X/40) mol.%, and the aqueous emulsion using the dispersant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-234018

(P2001-234018A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	S 4 J 0 0 2
C 0 8 F 16/06		C 0 8 F 16/06	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-42593 (P2000-42593)

(22) 出願日 平成12年2月21日 (2000.2.21)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 谷本 征司

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 猪俣 尚清

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 藤原 直樹

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳化重合用分散剤および水性エマルジョン

(57) 【要約】

【課題】 ビニル化合物の乳化重合安定性に優れた乳化重合用分散剤、および耐水性および放置安定性に優れた水性エマルジョンを得ること。

【解決手段】 α -オレフィン単位Xを1~20モル%含有し、1, 2-グリコール結合を(1.7-X/40)モル%以上有するビニルアルコール系重合からなる乳化重合用分散剤、および該分散剤を使用した水性エマルジョン。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 α -オレフィン単位 X を 1～20 モル% 含有し、1, 2-グリコール結合を $(1.7-X/40)$ モル% 以上有するビニルアルコール系重合体からなる乳化重合用分散剤。

【請求項 2】 請求項 1 記載のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の不飽和単量体単位を有する重合体を分散質とする水性エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、変性ポリビニルアルコールからなる乳化重合用分散剤および水性エマルジョンに関する。より詳しくは、乳化重合安定性に優れた乳化重合用分散剤および、低温および高温における放置安定性と耐水性の両者に優れた水性エマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリビニルアルコール（以下、PVA と略記することがある）はエチレン性不飽和単量体、特に酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体の乳化重合用保護コロイドとして広く用いられており、これを保護コロイドとして用いて乳化重合して得られるビニルエステル系水性エマルジョンは紙用、木工用およびプラスチック用などの各種接着剤、含浸紙用および不織製品用などの各種バインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で広く用いられている。このような水性エマルジョンは、PVA 系重合体のけん化度を調整することにより、一般的に粘度が低く、ニュートニアン流動に近い粘性を有し、比較的耐水性の良好なものから、一般的に粘度が高く、比較的エマルジョン粘度の温度依存性が小さいものが得られることから、種々の用途に賞用されてきた。しかしながら、該水性エマルジョンのあるものは、流動性（高速塗工性）が不足している、また耐水性が悪い、エマルジョン粘度の温度依存性が大きい、低温時のエマルジョン粘度の上昇が著しいなどの欠点を有しており、これらの性質は乳化重合に用いた PVA 系重合体に依るところが大であることが知られている。

【0003】すなわち、乳化重合用分散剤としての PVA 系重合体は、一般的には鹸化度 98 モル% 程度のいわゆる“完全鹸化 PVA”と鹸化度 88 モル% 程度の“部分鹸化 PVA”があり、前者を使用した場合、比較的耐水性および流動性（高速塗工性）は良好なものの、低温放置時のエマルジョン粘度の上昇が著しく、ゲル化し易いという欠点がある。他方、後者の PVA 系重合体を使用した場合、エマルジョンの低温時の粘度上昇やゲル化性向は改善されるものの耐水性に劣る欠点を有している。このような欠点を改良するために、両者の PVA 系

重合体の併用、両者の中間的な鹸化度の PVA 系重合体の使用等が行われているが、耐水性、エマルジョン粘度の低温放置安定性を同時に満足することはできなかった。そこで、エチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体が提案（特開平 11-21529、特開平 11-21380、特開平 10-226774 等）され、耐水性と低温放置安定性が大幅に改善された。しかしながら、エチレン単位を有していても、いわゆる完全鹸化 PVA であるが故に、乳化重合安定性の観点からは、部分鹸化 PVA に劣るため、多量のエチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体を分散剤として用いねばならない。また、多量のビニルアルコール系重合体を使用するために、耐水性と放置安定性の両者を完全に満足することができないのが現状であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、乳化重合安定性に優れ、耐水性、放置安定性の両者に優れた水性エマルジョンを合成しうる乳化重合用分散剤を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する乳化重合用分散剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、 α -オレフィン単位 X を 1～20 モル% 含有し、1, 2-グリコール結合を $(1.7-X/40)$ モル% 以上有するビニルアルコール系重合体からなる乳化重合用分散剤、および該ビニルアルコール系重合体を分散剤とし、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の不飽和単量体単位を有する重合体を分散質とする水性エマルジョンが上記目的を満足するものであることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の乳化重合用分散剤に用いられる α -オレフィン単位 X を 1～20 モル% 含有し、1, 2-グリコール結合を $(1.7-X/40)$ モル% 以上有するビニルアルコール系重合体の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法が使用可能である。一例としてビニレンカーボネートを上記の 1, 2-グリコール結合量になるようエチレンとビニルエステル系単量体と共重合する方法、エチレンとビニルエステル系単量体を共重合する際、重合温度を通常の条件より高い温度、例えば 75～200℃で、加圧下に重合する方法などが挙げられる。後者の方法において、重合温度は 90～190℃であることが好ましく、100～180℃であることが特に好ましい。

【0007】1, 2-グリコール結合の含有量は、 $(1.7-X/40)$ モル% 以上であることが必要であり、より好ましくは $(1.75-X/40)$ モル% 以上、さらには $(1.8-X/40)$ モル% 以上、最適には $(1.9-X/40)$ モル% 以上である。また、1,

2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで1, 2-グリコール結合の含有量はNMRスペクトルの解析から求められる。また、 α -オレフィン単位の含有量は、1~20モル%であることが重要であり、より好ましくは1.5モル%以上、さらには2モル%以上であり、また19モル%以下、さらには15モル%以下が好適である。

【0008】また、ここで、ビニルエステル系単量体としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなどが挙げられるが、一般に酢酸ビニルが好ましく用いられる。また、 α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、などの炭素数4以下の α -オレフィンが好適なものとして挙げられるが、特にエチレンが好適である。

【0009】また、該ビニルアルコール系重合体は本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類が挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を、エチレンと共重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

【0010】本発明の乳化重合用分散剤に用いるビニルアルコール系重合体のけん化度は、特に制限されないが、通常60モル%以上のものが用いられ、より好ましくは、70モル%以上、さらに好ましくは75モル%以上である。けん化度が60モル%未満の場合には、ビニルアルコール系重合体本来の性質である水溶性が低下する懸念が生じる。該ビニルアルコール系重合体の重合度も特に制限されないが、通常100~8000の範囲のものが用いられ、300~3000がより好ましく用いられる。重合度が100未満の場合には、ビニルアルコール系重合体を分散剤として用いる際、保護コロイドとしての特徴が発揮されず、8000を超える場合には、該ビニルアルコール系重合体の工業的な製造に問題がある。

【0011】本発明の乳化重合用分散剤は、エチレン性不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の不飽和単量体の乳化重合用分散剤として有用である。ここで水性エマルジョンの分散質を構成する不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体、その他N-ビニルピロリドンなど、また、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。

【0012】上記エチレン性不飽和単量体の中でも、ビニルエステル系単量体、エチレンとビニルエステル系単量体との併用が好適である。ビニルエステル系単量体としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが好ましい。

【0013】本発明の乳化重合用分散剤を用いる場合、分散剤の使用量については特に制限はないが、不飽和単量体100重量部に対して1~20重量部、好ましくは3~15重量部、より好ましくは4~13重量部の範囲である。該使用量が1重量部未満の場合には乳化重合安定性が低下する恐れがあり、20重量部を超える場合には、得られたエマルジョンの放置安定性が低下することがある。さらに本発明においては、分散剤として用いるビニルアルコール系重合体の使用量は、少量であっても、本発明の目的を充分達成することができる。

【0014】本発明の乳化重合用分散剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の保護コロイドや乳化剤の使用も可能である。例えば従来のPVA、でんぷん、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、従来公知のアニオン性、ノニオン性あるいはカチオン性の界面活性剤を併用することができる。

【0015】本発明の乳化重合用分散剤は、乳化重合安定性に優れ、また本乳化重合用分散剤を用いて得られる水性エマルジョンは、耐水性および放置安定性に優れている。

【0016】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。また、得られたエマルジョンの耐水性、放置安定性を、下記のとおり評価した。

【0017】（エマルジョンの評価）

（1）耐水接着力（木の接着）

得られた水性エマルジョンをツガ材（桎目）に150g/m²塗布し、はりあわせて7kg/m²の荷重で16時間圧縮した。その後、解圧し、20℃、65%RH下で5日間養生した後、20℃の冷水に4日間浸漬し、ぬれたままの状態での圧縮せん断強度を測定した。

（2）耐水接着力（紙の接着）

得られた水性エマルジョンをクラフト紙に30g/m²塗布し、はりあわせてハンドロールで3回圧縮した。乾燥後、得られた加工品を20℃の水中に24時間浸漬し、その後の接着状態を観察した。○紙破、△若干紙破、×剥離

（3）放置安定性試験

エマルジョンを0℃および60℃に放置した場合の100日後の粘度変化を観察した。

【0018】製造例1

攪拌機、窒素導入口、開始剤導入口を備えた5L加圧反応槽に酢酸ビニル2850g、メタノール150gおよび酒石酸0.086gを仕込み、室温下に窒素ガスによるバブリングをしながら反応槽圧力を2.0MPaまで昇圧して10分間放置した後、放圧するという操作を3回繰り返して系中を窒素置換した。開始剤として2,2'-アゾビス（N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド）をメタノールに溶解した濃度0.1g/L溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。次いで上記の重合槽内温を150℃に昇温し、エチレンを導入し、反応槽圧力を20MPaとした。次いで、上記の開始剤溶液15.0mlを注入し重合を開始した。重合中は重合温度を150℃に維持し、上記の開始剤溶液を用いて15.8ml/hrで2,2'-アゾビス（N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド）を連続添加して重合を実施した。重合中の反応槽圧力は20MPaであった。4時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は35%であった。次いで、30℃減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液（濃度33%）を得た。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が25%となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液400g（溶液

中のポリ酢酸ビニル100g）に、40℃で11.6g（ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対してモル比（MR）0.025）のアルカリ溶液（NaOHの10%メタノール溶液）を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約3分でゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル1000gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体のPVAにメタノール1000gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られたPVAを乾燥機中70℃で2日間放置して乾燥PVA（PVA-1）を得た。得られたPVA（PVA-1）のけん化度は98モル%であった。また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比0.5でけん化した後、粉碎したものを60℃で5時間放置してけん化を進行させた後、メタノールによるソックスレー洗浄を3日間実施し、次いで80℃で3日間減圧乾燥を行って精製PVAを得た。該PVAの平均重合度を常法のJIS K6726に準じて測定したところ1000であった。該精製PVAの1,2-グリコール結合量を500MHzプロトンNMR（JEOL GX-500）装置による測定から前述のとおり求めたところ、2.5モル%であった。また、エチレン単位の含有量は4モル%であった。

【0019】製造例2～3

製造例1と同様の方法により、PVA-2およびPVA-3を得た。PVA-2（重合温度：90℃）の平均重合度は2100、けん化度97.7モル%、1,2-グリコール結合量は1.8モル%、エチレン単位の含有量は4モル%であった。また、PVA-3（重合温度：150℃）の平均重合度は450、けん化度98.5モル%、1,2-グリコール結合量は2.4モル%、エチレン単位の含有量は4モル%であった。

【0020】実施例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹出口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水300、製造例1により得られたPVA-1（重合度1000、けん化度98モル%、1,2-グリコール含有量2.5モル%、エチレン単位含有量4モル%）26gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、200rpmで攪拌しながら、60℃に昇温した後、酒石酸の10%水溶液を4.4gおよび5%過酸化水素水3g（酢酸ビニルに対し、モル比で0.015）をショット添加後、酢酸ビニル26gを仕込み重合を開始した。重合開始30分後に初期重合終了を確認した。酒石酸の10%水溶液を0.9gおよび5%過酸化水素水3gをショット添加後、酢酸ビニル234gを2時間にわたって連続的に添加し、重合を完結させた。冷却後、60メッシュのステンレス製金網を用い

てろ過した。ろ過後のろ過残量により、下記の基準で重合安定性を評価した。

◎ ろ過残なし

○ 0.5g未満

△ 0.5～2g

× 2g以上

ろ過残量が少ないほど重合安定性が優れ、多いほど重合安定性が悪いことを示す。以上の結果、固形分濃度47.3%のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの100重量部に対してジブチルフタレート5部を添加混合した(E_m-1)。このエマルジョンの評価を前述の方法により行った。結果を表1に示す。

【0021】比較例1

実施例1で用いたPVA-1を用いる代わりに従来の方法により製造されたPVA-4((株)クラレ製PVA-110;重合度1000、けん化度98.0%、1,2-グリコール含有量1.6モル%)を用いた他は実施例1と同様にして固形分濃度47.1%の(E_m-2)を得た。このエマルジョンの評価を前述の方法により行った。結果をあわせて表1に示す。

【0022】実施例2

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1リットルガラス製重合容器に、イオン交換水300、製造例2により得られたPVA-2(重合度2100、けん化度97.7モル%、1,2-グリコール含有量1.8モル%、エチレン単位含有量4モル%)13gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、200rpmで攪拌しながら、60℃に昇温した後、酒石酸の10%水溶液18gおよび酢酸ビニル26gを仕込み、1%過酸化水素水85gを2.5時間にわたって連続的に添加し、重合を開始した。重合開始30分後に初期重合終了を確認し、さらに酢酸ビニル234gを2時間にわたって連続的に添加した。酢酸ビニル添加終了後、1%過酸化水素水4. *

* 8gをショットで添加し、重合を完結させた。冷却後、60メッシュのステンレス製金網を用いてろ過した。ろ過後のろ過残量により、実施例1と同様の方法で重合安定性を評価した。以上の結果、固形分濃度47.6%のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。さらに得られたエマルジョン100重量部に対してジブチルフタレート5部を添加混合した(E_m-3)。このエマルジョンの評価を前述の方法により行った。結果をあわせて表1に示す。

【0023】比較例2

実施例2において用いたPVA-2を用いる代わりに従来の方法により製造されたPVA-5(重合度2000、けん化度98.5モル%、1,2-グリコール含有量1.6モル%)を用いた他は実施例2と同様にして固形分濃度47.4%の(E_m-4)が得られた。このエマルジョンの評価を前述の方法により行った。結果をあわせて表1に示す。

【0024】実施例3

実施例1において用いたPVA-1を用いる代わりに製造例3により得られたPVA-3(重合度450、けん化度98.5モル%、1,2-グリコール含有量2.4モル%、エチレン単位含有量4モル%)を用いた他は実施例1と同様にして固形分濃度47.7%の(E_m-5)が得られた。このエマルジョンの評価を前述の方法により行った。結果をあわせて表1に示す。

【0025】比較例3

実施例1において用いたPVA-1を用いる代わりに従来の方法により製造されたPVA-6((株)クラレ製PVA-105;重合度500、けん化度98.5モル%、1,2-グリコール含有量1.6モル%)を用いた他は実施例1と同様にして固形分濃度47.6%の(E_m-6)が得られた。このエマルジョンの評価を前述の方法により行った。結果をあわせて表1に示す。

【0026】

【表1】

	PVA	エマルジョン	重合安定性	耐水性		放置安定性	
				紙の接着	木の接着(kg/cm ²)	0℃	60℃
実施例1	PVA-1	Em-1	○	○	10	変化なし	変化なし
比較例1	PVA-4	Em-2	△	△	6	1.2倍に増粘	変化なし
実施例2	PVA-2	Em-3	◎	○	15	1.5倍に増粘	変化なし
比較例2	PVA-5	Em-4	△	△	7	ゲル化	変化なし
実施例3	PVA-3	Em-5	○	○	8	変化なし	変化なし
比較例3	PVA-6	Em-6	×	×	0	1.2倍に増粘	変化なし

【0027】PVA-1;重合度1000、けん化度98モル%、1,2-グリコール結合含有量2.5モル%、エチレン単位含有量4モル%

PVA-2;重合度2100、けん化度97.7モル%、1,2-グリコール結合含有量1.8モル%、エチレン単位含有量4モル%

PVA-3;重合度450、けん化度98.5モル%、1,2-グリコール結合含有量2.4モル%、エチレン単位含有量4モル%

PVA-4;重合度1000、けん化度98.0モル%、1,2-グリコール結合含有量1.6モル%((株)クラレ製PVA-110)

PVA-5;重合度2000、けん化度98.5モル%、1,2-グリコール結合含有量1.6モル%

PVA-6;重合度500、けん化度98.5モル%、1,2-グリコール結合含有量1.6モル%((株)クラレ製PVA-105)

【0028】

【発明の効果】本発明の乳化重合用分散剤は、ビニル化合物の乳化重合安定性に優れ、またこの乳化重合用分散剤を用いて得られた水性エマルジョンは耐水性および放置安定性に優れているため、種々の用途に好適に用いら

れる。

フロントページの続き

(72)発明者 日笠 慎太郎
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
レ内

F ターム(参考) 4J002 AC031 AC061 AC091 BB031
BB121 BB181 BC021 BC091
BC121 BD031 BD101 BD131
BD141 BE032 BF011 BF021
BG011 BG041 BG051 BG061
BG071 BG131 BJ001 BL011
BL021 FD310 FD312 HA07
4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA05Q
AC03R AC04R AC11R AC23R
AC24R AC26R AD02P AE04R
AJ02R AJ09R AK31R AK32R
AM02R AM15R AM21R AP01R
AQ08R BA33R CA04 CA05
EA06 FA20 GC22 JA03 JA11
JA13